

Summary

It was acknowledged that you could get a better cheese yield and a better appearance in the making of soft cheeses (such as Tomino and Robiola) by adding half an ounce (15 g) of alginates to 22 gallons (100 l) of milk.

So, it appears that the alginates can be beneficially used in the making of soft cheeses.

It seems désirable to carry out researches in that way.

SUPPLÉMENT TECHNIQUE

RECHERCHES NEO-ZÉLANDAISES SUR LA FABRICATION DE LA CASÉINE SULFURIQUE

par

G. GÉNIN

Ingénieur E.P.C.I.

Avant 1952, date à partir de laquelle la fabrication de la caséine a diminué sensiblement aux États-Unis, à la suite de la mise en vigueur de la politique de soutien des prix des produits agricoles, la majeure partie de la caséine produite dans ce pays était obtenue par précipitation par l'acide sulfurique [1] du fait du bon marché de l'agent de précipitation. Deux procédés différents étaient utilisés : le procédé à la caillebotte pressée et le procédé à la caillebotte cuite.

Dans le premier cas, la technique était très voisine de celle adoptée en Australie pour la préparation de la caséine chlorhydrique, on opérait toutefois à des températures et à des *pH* plus élevés, conditions conduisant à un caillé caoutchouteux, difficile à aciduler et à laver. Cependant, on avait pu obtenir industriellement des produits ne renfermant pas plus de 2,12 p. 100 de cendres.

Dans le procédé à la caillebotte cuite, on opérait à température et à *pH* encore plus élevés, conditions conduisant à un caillé se présentant sous la forme d'une masse cohérente, encore plus difficile à laver et cela conduisant à une caséine à haute viscosité et à teneur élevée en cendres, dont les applications se trouvaient de ce fait limitées.

Ce sont ces constatations qui avaient conduit les spécialistes australiens et néo-zélandais à admettre que la caséine sulfurique

était un produit de qualité médiocre et à faire appel à d'autres agents acidulants, en dépit du fait que les dépenses d'acide de coagulation sont, compte tenu du prix de ces produits en Nouvelle Zélande, de 2 livres néo-zélandaises 2 shillings d'acide sulfurique par tonne de caséine, de 20 livres d'acide chlorhydrique (11£ si on utilise de l'acide de récupération), et de 3 £ 7 s. d'acide lactique, lorsqu'on emploie l'acide lactique préparé à partir du sérum [2].

La raison principale de la qualité médiocre de la caséine sulfurique est attribuée à la haute teneur en cendres de ce produit, qui découle elle-même de la solubilité relativement faible du sulfate de calcium dans l'eau. Cependant, ce sel n'est pas rigoureusement insoluble dans l'eau, par exemple sa solubilité est de 0,20 p. 100 entre 20 et 60° C, et avec les 3 lavages nécessaires pour éliminer le lactose du caillé, on pouvait penser qu'il devait être possible d'éliminer le sulfate de calcium, et que les fortes teneurs en cendres constatées sur les produits américains provenaient de conditions de lavage défectueuses.

C'est dans le but de définir les conditions d'un lavage convenable, permettant d'obtenir à la fois une caséine à faible teneur en cendres et de caractères satisfaisants de solubilité, que KING, McDOWALL et RICHARDS du Dairy Research Institute de Palmerston North (New-Zealand) ont procédé à toute une série d'essais, dans le but d'étudier successivement les différents facteurs qui interviennent dans l'opération [3]. Nous résumerons ci-dessous les conclusions auxquelles ils ont été conduits.

A. — Influence de la nature de l'acide et de la durée d'acidulation sur la teneur en cendres de la caséine

Trois échantillons de lait écrémé, à la température de 37° C, ont été précipités par addition d'acides sulfurique, chlorhydrique ou lactique 2 N, de façon à atteindre un pH final de 4,1. Le mélange de caillé et de sérum a été maintenu à 37° et des échantillons de caséine précipitées ont été prélevés à des intervalles s'étendant sur une période de 20 heures, lavés 3 fois dans les conditions habituelles, pressés et on a déterminé leur teneur en cendres. Les résultats obtenus, indiqués dans le tableau I, montrent qu'après une longue période de contact, il n'y a pas de différence entre les teneurs en cendres des caséines précipitées par les trois acides. Par contre, si l'influence de la durée d'acidulation est faible dans le cas des acides chlorhydrique et sulfurique, elle est appréciable avec l'acide lactique.

TABLEAU I

INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ACIDE ET DE LA DURÉE D'ACIDULATION SUR LA TENEUR EN CENDRES

Durée en heures	Acide		
	chlorhydrique	sulfurique	lactique
0	2,16	2,09	2,60
1	2,09	2,09	2,26
3 1/4	2,01	2,03	2,09
6	2,08	2,08	2,15
20	2,16	2,14	2,18

**B. — Influence de la température,
du pH et de la durée d'acidulation
sur les propriétés de la caséine sulfurique**

On a introduit 68 l. de lait écrémé, porté à la température d'essai et à la vitesse de 4,5 l. à la minute, dans un tube mélangeur en verre, en agitant constamment, avec de l'acide sulfurique à la concentration de 10 p. 100 en volume. La vitesse d'écoulement de l'acide était réglée pour obtenir le pH désiré. Le mélange coagulé était reçu dans une petite cuve et, à partir de l'arrivée du mélange dans la cuve, le pH était mesuré à intervalles réguliers. A la fin de chaque période de 15 minutes, le mélange de caillé et de sérum était agité mécaniquement pour subir un complément d'acidulation. Le caillé était égoutté, subissait 3 lavages de 10 minutes : deux avec 54 litres d'eau à 35° C et un avec 54 litres d'eau à 15° C. Les échantillons de caséine ont alors été comprimés à la main, séchés à 88° pendant 2 heures et on a déterminé l'humidité, les cendres sur une base de 11 p. 100 d'humidité et la solubilité (présence de particules insolubles après 30 ou 45 minutes de contact avec une solution de borax à 20,833 g par litre de $B_4O_7Na_2$, 10 H_2O) suivant la norme de la British Standard Institution [4]. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II :

Une forte humidité est l'indice d'une difficulté de séchage par suite de la nature collante que prend la caséine lorsqu'elle est chauffée. On voit, d'après le tableau, qu'il est possible d'obtenir des teneurs en cendres raisonnables. La solubilité tend à être améliorée si on opère à pH et à température élevés, mais par ailleurs ces conditions sont favorables à la présence d'une plus forte proportion de cendres. La durée d'acidulation est sans grande importance.

TABLEAU II

INFLUENCE DU pH , DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA DURÉE D'ACIDULATION SUR LES PROPRIÉTÉS DE LA CASÉINE SULFURIQUE

pH	Température en °C	Durée d'acidulation en minutes	Humidité en p. 100	Cendres en p. 100	Solubilité en minutes
4,2	35°	10	5,15	1,56	> 45
		40	4,75	2,10	> 45
	53°	10	5,70	2,02	< 45
		40	7,90	2,54	< 30
4,5	35°	10	2,85	1,92	> 45
		40	4,75	1,96	> 45
	43°	10	5,90	1,85	< 30
		40	4,20	2,08	< 45
	53°	10	4,45	1,91	> 45
		40	9,70	2,32	< 30
4,8	35°	10	7,95	2,15	> 45
		40	6,20	2,06	< 45
	43°	40	8,6	2,23	< 45
		53	10	13,3	3,33
	40	14,6	3,61	< 30	

C. — Influence du nombre de lavages et de l'emploi d'eau de lavage acidulée

Cette série d'essais a été effectuée dans les mêmes conditions que la précédente en opérant à deux températures différentes : 45 et 52° C et à des valeurs de pH de 4,5 et 4,67. La moitié de l'échantillon obtenu dans chaque essai a subi un quatrième lavage, les eaux de lavage utilisées pour le premier et le second lavage ont été acidulées par addition d'acide sulfurique à des pH de 3,9 et 5,2. On a déterminé la solubilité et la teneur en cendres des caséines obtenues.

On a constaté qu'en opérant à des températures relativement élevées et à des valeurs de pH élevées, la solubilité des caséines est bonne, ainsi que les essais préliminaires le laissaient prévoir, mais l'augmentation de une unité du nombre des lavages et l'emploi d'une eau acide sont sans effet sur la teneur en cendres de la caséine. Il apparaît donc que la forte teneur en cendres des

caséines obtenues par précipitation à température et à pH élevés ne peut être réduite par une augmentation du nombre de lavages ou par l'emploi d'eau de lavage acide. Il en résulte que c'est par le choix d'une température et d'un pH convenables que l'on pourra atteindre le compromis désirable entre une solubilité suffisante et une teneur en cendres non excessive.

D. — Essais pratiques

Afin de vérifier sur le plan pratique les constatations faites au cours des essais préliminaires que nous venons de décrire, les auteurs néo-zélandais, utilisant une installation industrielle servant à la préparation de la caséine par précipitation par l'acide chlorhydrique, ont étudié cette même fabrication avec emploi d'acide sulfurique. Deux installations industrielles ont été utilisées à cet effet, l'une disposant d'un appareil de précipitation Bellock, la seconde d'un appareil de lavage McKenzie et Ridley. Quelques modifications ont été apportées au mode opératoire couramment utilisé en vue, en particulier, d'effectuer 3 lavages. Sans entrer dans le détail des processus adoptés pour l'exécution de ces lavages, nous avons résumé dans le tableau III ci-dessous les conditions adoptées pour procéder à la précipitation de la caséine.

TABLEAU III
CONDITIONS D'UNE PRÉCIPITATION INDUSTRIELLE DE LA CASÉINE PAR L'ACIDE SULFURIQUE

Numéro de l'essai	1	2	3
Type de matériel	Bellock	Bellock	McKenzie et Ridley
Vitesse d'écoulement du petit lait (en litres/heure) . . .	5400	9530	5480
Concentration de l'acide sulfurique	env. 3 N	env. 3 N	0,54 N
Température de précipitation .	47	47	47
pH au moment de la précipitation	4,5	4,5	4,56
Durée d'acidulation en mn . .	22	13	20

Au cours de ces essais, deux difficultés se sont manifestées : l'une résultant de la formation excessive des mousses, car on n'avait pas pris au préalable la précaution de désaérer le lait,

l'autre résultant de difficultés de séchage de la caséine sulfurique, plus difficile à sécher que la caséine lactique, cette dernière difficulté a été surmontée pour les second et troisième essais par une modification des séchoirs. Par ailleurs, l'opération s'est faite normalement et le tableau IV ci-dessous donne des résultats d'analyse des échantillons de caséine obtenus. Par suite de la forte teneur en humidité de la caséine préparée au cours de l'essai n° 1, toutes les teneurs sont calculées par rapport à une caséine à 11 p. 100 d'humidité.

TABLEAU IV
CARACTÉRISTIQUES DE CASÉINE SULFURIQUE PRÉPARÉE DANS UNE
INSTALLATION COMMERCIALE

N° de l'essai	N° de l'échantillon	Humidité en p. 100	Solubilité en minutes	Composition en p. 100 (par rapport à la caséine à 11 p. 100 d'humidité)		
				Cendres	Lactose	Sulfates
1	1	18,0	< 45	1,63	0,17	0,03
	2	13,3	< 45	1,80	0,13	0,03
	3	12,5	< 45	1,73	0,20	0,03
	4	13,3	< 45	1,80	0,18	0,03
	5	18,0	< 45	1,79	0,17	0,03
	6	13,8	< 45	1,65	0,13	0,03
	7	15,0	< 45	1,97	0,14	0,03
2	8	8,9	< 45	1,61	0,08	0,03
	9	8,3	< 45	1,84	0,06	0,03
	10	7,5	< 45	1,83	0,05	0,03
	11	7,9	< 45	1,93	0,07	0,03
3	12	11,3	< 45	1,75	0,16	
	13	10,22	< 45	1,85	0,15	

On voit que le lavage, estimé par la teneur en lactose, est passable, la solubilité, sauf pour les échantillons 12 et 13 (avec l'installation McKenzie) n'est pas très bonne, les teneurs en cendres correspondent à celles d'une caséine lactique du commerce.

A nouveau, une série de quatre essais à l'échelle semi-industrielle a été effectuée, afin de vérifier le rôle du lavage dans la fabrication d'une caséine sulfurique précipitée dans des conditions normales de température et de pH. Au cours de ces essais on a opéré sur des lots de lait écrémé de 30 litres environ, à un

pH de 4,6 et à une température de 40° C, la précipitation étant effectuée par addition d'acide sulfurique 2 N, avec agitation d'une durée de 3 minutes. La caséine précipitée est restée en contact du sérum pendant 30 minutes, en agitant à différentes reprises ; après égouttage, elle a subi 3 lavages avec de l'eau à 43° C, en utilisant 10 litres d'eau pour chaque lavage. Des échantillons ont été prélevés après chacun de ces lavages, séchés pendant 2 h 1/2 à 80° dans un séchoir à circulation d'air chaud. Les résultats obtenus sont reproduits dans le tableau V.

TABLEAU V
INFLUENCE DE LAVAGES SUCCESSIFS SUR LA COMPOSITION DE LA CASÉINE SULFURIQUE

Nombre de lavages	Humidité en p. 100	Solubilité	Matières insolubles mg/100 g	Cendres en p. 100	Lactose en p. 100	Sulfates en p. 100	Viscosité poises
1	9,64	A	0,13	2,37	—	0,14	28
2	9,03	A	0,11	2,35	—	0,10	35
3	8,02	A	0,16	2,29	—	0,03	25
1	9,25	A	0,13	2,39	—	0,14	35
2	6,04	A	0,10	2,38	—	0,11	32
3	6,98	A	0,10	2,35	—	0,07	30
1	11,66	A	0,09	2,19	1,33	0,21	21,5
2	10,31	A	0,10	2,07	0,33	0,07	23
3	8,45	A	0,08	2,14	0,06	0,02	19

On voit que la teneur en cendres est peu affectée par le lavage. Autrement dit, même avec un lavage réduit, la caséine précipitée dans des conditions de pH et de température convenables ne présente pas une teneur en cendres élevée, et il est probable, ainsi que la pratique industrielle le montre, que cette teneur en cendres serait encore plus faible dans une installation opérant sur de plus grandes quantités de produits et probablement inférieure à 2 p. 100.

Les viscosités et les solubilités sont analogues à celles des caséines couramment fabriquées en Nouvelle Zélande (l'indication A pour la solubilité qui figure dans le tableau indique que cette qualité est acceptable). La teneur en lactose est également normale. D'autres essais effectués à la même température de précipitation et à des pH de 4,4 et 4,5 ont donné des résultats comparables.

Conclusions

D.W. KING et ses collaborateurs ont déduit de cette série d'essais la conclusion que par l'emploi de l'acide sulfurique comme agent de précipitation, on peut obtenir, en opérant sur une échelle réduite ou sur une échelle industrielle, une caséine de bonne qualité et dont les caractéristiques se rapprochent de celles d'une caséine lactique de bonne qualité. Citons, à cette occasion, que ces auteurs ont donné les caractéristiques suivantes pour un produit lactique fabriqué dans ce pays et considéré comme de très bonne qualité :

Humidité	11 à 12 %
Acidité	0,20 % maximum
Solubilité	< 45 minutes
Matières insolubles	de l'ordre de 0,1 à 1 ml par 100 g
Matières étrangères	A
Coloration	A et B
Cendres	1,8 à 2,2 %
Lactose	de l'ordre de 0,05 à 0,1 %
Sulfates	de l'ordre de 0,002 %
Viscosité	16 à 30 poises

La caséine sulfurique diffère principalement de la caséine lactique par une teneur plus élevée en sulfates, de l'ordre de 0,03 p. 100 contre 0,002 p. 100 pour la caséine lactique. A signaler également que ces études ont été effectuées au cours des mois d'hiver, c'est-à-dire à une époque où les propriétés de la caséine sont susceptibles de varier d'une façon sensible, en particulier la solubilité. Enfin, il apparaît que l'on pourrait éventuellement préparer des caséines sulfuriques « sur mesure », c'est-à-dire modifier à volonté ses caractéristiques, en intervenant sur les conditions de précipitation : pH et température. C'est ainsi que pour obtenir une caséine soluble, on peut opérer à température plus élevée et à un pH supérieur.

RÉFÉRENCES

- [1] — J. R. SPELLACY. Casein, Dried and Condensed Whey, publié par Lithotype Presse Co, San Francisco, 1953.
- [2] — G. GÉNIN, *Le Lait*, 1962, t. 42, n° 417, p. 405.
- [3] — D. W. KING, F. H. McDOWALL et E. L. RICHARDS. *The Australian J. of Dairy Technology*, janvier-mars 1962, p. 8.
- [4] — Norme B. S. I. 1417 de 1955.